

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327939

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C09B 55/00

(21)Application number : 11-142259

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1999

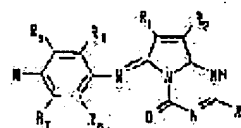
(72)Inventor : MIZUKAWA HIROKI
KAWAGISHI TOSHIO

(54) PYRROLO[1,2-A]-1,3,5-TRIAZIN-4-ON-BASED AZOMETHINE PIGMENT

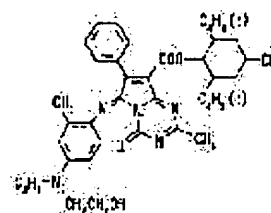
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new pigment of a specified azomethine pigment, excellent in color absorption property and color fastness and useful for image formation, solid-state camera tubes, filters for color liquid crystal displays and silver halide photosensitive materials.

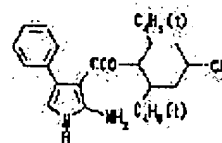
SOLUTION: This pyrrolo[1,2-a]-1,3,5-triazin-4-one-based azomethine pigment is represented by formula I [R1 is H or a substituent except cyano; R2 is an alkyl, an aryl or the like; R3 to R7 are each H or a substituent; M is a OY group or N(R8) (R9) (Y is H or a cationic species; R8 and R9 are each an alkyl, an aryl or the like); R8 or R9 may form a 5 to 7-membered ring with R6 or R3, R4 may form a ring with R5 and R6 may form a ring with R7] e.g. a pigment of formula II. The pigment of formula II is obtained by following steps; an aminopyrrole form of formula III is reacted with hydrochloride of methylimidic acid methyl ester, the product is reacted with chloride of paranitrophenoxy formic acid and the resultant product is reacted with a developing agent of formula IV.



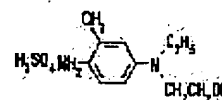
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開2000-327939

(P2000-327939A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 9 B 55/00

C 0 9 B 55/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平11-142259
(22) 出願日 平成11年 5 月21日 (1999. 5. 21)

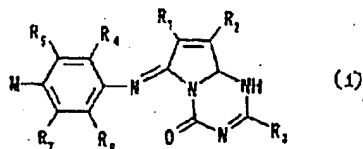
(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 水川 裕樹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(72) 発明者 川岸 俊雄
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ピロロ [1, 2-a -1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類

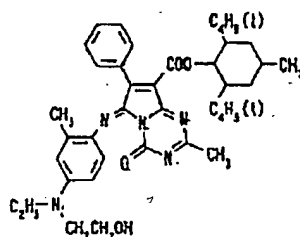
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 吸収特性及び堅牢性に優れた新規なピロロ
[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系
アゾメチン色素類を提供する。

【解決手段】 一般式1、例えば式P-1のピロロ
[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系
アゾメチン色素類である。



P-1



【特許請求の範囲】

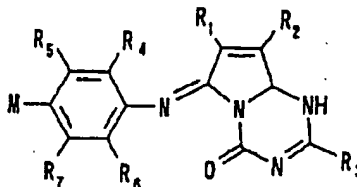
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるピロロ

[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系

一般式(1)

アゾメチン色素類。

【化1】



式中、 R_1 は水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、 R_2 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルアミノ基、又はイミド基を表わす。 R_3 は水素原子又は置換基を表わす。 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表わし、 M は-OY基又は-N(R_8)(R_9)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。 R_8 又は R_9 と R_6 又は R_7 とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、 R_4 と R_5 及び/又は R_6 と R_7 とが互いに環を形成してもよい。

【請求項2】 前記一般式(1)の R_3 が、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【請求項3】 前記一般式(1)の R_3 が、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【請求項4】 前記一般式(1)の R_1 が、アルキル基、またはアリール基であり、 R_2 がアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、かつ R_3 がアルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の画像形成用色素、固体撮像管やカラー液晶用フィルター用色素、及びハロゲン化銀写真感光材料用の色素として有用なピロロ

[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アゾメチン色素は、従来、ハロゲン化銀カラー写真感光材料における画像形成用の色素及び染料として広く用いられている。一方、近年、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の新しいカラー画像形成方法が実用に供されている。また、エレクトロニックイメージングの発展に伴って固体撮像管やカラー液晶用フィルターの需要が増大している。この様なことからアゾメチン色素が様々なシステムあるいは商品において応用、検討されるようになった。特にピロロ

[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系化合物から得られるアゾメチン色素の有用性は、欧州公開特許第0556700A号、特開平8-122994号等に記載されているが、実用上さらなる高性能のアゾメチン色素の開発が要望されている。

【0003】このように、アゾメチン色素は、従来より、色素の吸収特性の改良や堅牢性の改良の研究が精力的に行われており、たとえば、特開平5-232648号公報には、ピロロ環に窒素原子を2つあるいは3つ含む含窒素6員環が縮合したカブラーから得られるアゾメチン色素により、色像が光、熱、湿度などに対して堅牢で、発色現像液中での色素形成速度および最大発色濃度が高い写真感光材料が得られることが開示されている。また、この公報には、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系化合物に属するいくつかの化合物も示されている。しかし、この公報には、吸収特性に優れ、すなわち青色光領域の不要吸収が少なく、かつ堅牢性に優れたアゾメチン色素が得られることについての言及はない。

【0004】

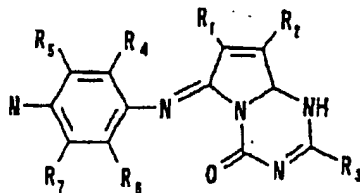
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吸収特性及び堅牢性に優れた新規なピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下

記手段により解決される。即ち、本発明は、
 <1>下記一般式(1)で表されるピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン
 一般式(1)

色素類である。
 【0006】
 【化2】



【0007】式中、R₁は水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、R₂はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルアミノ基、又はイミド基を表わす。R₃は水素原子又は置換基を表わす。R₄、R₅、R₆及びR₇はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表わし、Mは-OY基又は-N(R₈)(R₉)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。R₈及びR₉はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。R₈又はR₉とR₆又はR₇とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、R₄とR₅及び/又はR₆とR₇とが互いに環を形成してもよい。

【0008】<2>前記一般式(1)のR₃が、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0009】<3>前記一般式(1)のR₃が、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0010】<4>前記一般式(1)のR₁が、アルキル基、またはアリール基であり、R₂がアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、かつR₃がアルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0011】

【発明の実施の形態】一般式(1)で表されるピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類(以下、「本発明の色素」ということがある。)について詳しく説明する。まず、本発明の色素中のR₁~R₇、及びMについて以下に詳しく説明す

る。

【0012】R₁について詳しく説明する。R₁は水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、詳しくは、R₁は水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(好ましくは炭素数1~32の、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、1-オクチル、トリデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル、1-アダマンチル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~32のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル)、アリール基(好ましくは炭素数6から32のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1から32の、5から8員環のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジニル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジニル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル)、シリル基(好ましくは炭素数3~32のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トシブチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、tert-ヘキシルジメチルシリル)、ヒドロキシシル基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~32のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-プロトキシ、2-プロトキシ、イソプロポキシ、tert-プロトキシ、ドデシルオキシ、シクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~32のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~32のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ヒバロイルオキシ、ベンゾイ

ルオキシ、ドデカノイルオキシ)、

【0013】アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~32のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、n-ブトキシカルボニルオキシ、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のカルバモイルオキシ基で、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のスルファモイルオキシ基で、例えば、N、N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-プロピルスルファモイルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ、シクロヘキシルスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ)、アシル基(好ましくは炭素数1~32のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ヒバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル、シクロヘキシルカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~32のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~32のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-エチル-N-オクチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N、N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N、N-ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ、シクロヘキシルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6~32のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ)、

【0014】カルボンアミド基(好ましくは炭素数2~32のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~32のウレイド基で、例えば、ウレイド、N、N-ジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、イミド基(好ましくは炭素数10以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素

数2~32のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、n-ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~32のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~32のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキシルスルホニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~32のスルファモイルアミノ基で、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1~32のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~32のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~32のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル)、

【0015】スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~32のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、ホスフィノイルアミノ基(ジエトキシホスフィノイルアミノ、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基)を表す。

【0016】 R_1 で表される基がさらに置換可能な基である場合、 R_1 で表される基はさらに置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基は R_1 で説明した置換基と同じ意味の基及び/又はシアノ基である。2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0017】次に R_2 について詳しく説明する。 R_2 はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリ

ールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、又はアリールスルフィニル基を表わし、アルキル基及びアリール基は前記 R_1 で説明したアルキル基及びアリールと同じ意味の基を表わす。

【0018】アルコキシカルボニル基のアルキル基は、前記の R_1 で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。アリールカルボニルオキシ基のアリール基は、前記の R_1 で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。カルバモイル基は、好ましくは炭素数1~38のN-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、又はN, N-ジアリールカルバモイル基を表わし、それらのアルキル基及びアリール基は、前記 R_1 で説明したアルキル基及びアリール基と同じ意味の基を表わす。アルキルスルホニル基のアルキル基は前記の R_1 で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。アリールスルホニル基のアリール基は、前記の R_1 で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0019】スルファモイル基は、好ましくは0~38のスルファモイル、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基又はN-アルキル-N-アリールスルファモイル基を表わす。これらのアルキル基及びアリール基は前記の R_1 で説明したアルキル基及びアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0020】アルキルスルフィニル基のアルキル基は、好ましくは1~38のアルキルスルフィニル基を表わし、アルキルスルフィニル基のアルキル基は、前記の R_1 で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。

【0021】アリールスルフィニル基のアリール基は、好ましくは6~38のアリール基を表わし、このアリール基は前記の R_1 で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0022】 R_2 のこれらの基が更に置換可能な場合には、前記の R_1 で説明した置換基及び/又はシアノ基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0023】次に R_3 について詳しく説明する。 R_3 は、水素原子又は置換基を表わし、詳しく説明すると、置換基は前記の R_1 で説明した置換基と同じ意味の基又はシアノ基を表わす。 R_3 で表される基がさらに置換可能な基である場合、 R_3 で表される基はさらに置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基は R_1 で説明した置換基と同じ意味の基及び/又はシアノ基である。2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0024】次に、 R_4 ~ R_7 について以下に詳しく説明する。

【0025】 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 の置換基は、前記 R_1 で説明した置換基と同じ意味の基又はシアノ基を表わす。

【0026】次に、Mについて詳しく説明する。Mは-OY基又は-N(R_8)(R_9)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。 R_8 又は R_9 と R_3 又は R_3 とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、 R_4 と R_5 及び/又は R_6 と R_7 とが互いに環を形成してもよい。

【0027】次にYについて詳しく説明する。Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わし、カチオン種は、金属カチオン種(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛)、有機カチオン種(例えば、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオン)等が挙げられる。これらのカチオン種は、色素と1:1の塩の形成に限らず、複数個の色素との塩を形成していてもよい。

【0028】次に R_8 及び R_9 について詳しく説明する。 R_8 及び R_9 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基は、前記の R_1 で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基のそれと同じ意味の基を表わす。

【0029】本発明の色素の好ましい範囲について説明する。 R_1 の好ましい範囲について説明する。 R_1 は好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、又はカルバモイル基を表わし、更に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基を表わす。最も好ましい R_1 は、アルキル又はアリール基が挙げられる。

【0030】 R_2 の好ましい範囲について説明する。 R_2 は好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられ、更に好ましくは、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられる。最も好ましい R_2 はアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられる。

【0031】 R_3 の好ましい範囲について説明する。 R_3 は好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、

アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基が挙げられ、更に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基が挙げられる。より好ましい R_3 は、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基が挙げられる。さらに好ましい R_3 は、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる。最も好ましい R_3 は、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる。

【0032】次に、M及び $R_4 \sim R_9$ の好ましい範囲について説明する。Mが-OY基の場合には、Yは、電荷を中和するために必要なカチオン種が好ましい。更にカチオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオンが好ましく、最も好ましくは、ナトリウム、カリウム、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

【0033】Mが-OY基の場合には、 $R_4 \sim R_7$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルカンスルホンアミド基、アレーンスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はアシルオキシ基が好ましく、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、カルボンアミド基、アルカンスルホンアミド基、アレーンスルホンアミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ

基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基が挙げられる。特に好ましくは、 $R_4 \sim R_7$ の中で、 R_4 又は R_6 のいずれか一方が水素原子である。

【0034】Mが-N(R_8)(R_9)の場合には、 R_8 及び R_9 は好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が挙げられ、 R_8 又は R_9 と R_6 又は R_3 とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、 R_4 と R_5 及び/又は R_6 と R_7 とが互いに環を形成してもよい。

【0035】Mが-N(R_8)(R_9)の場合、好ましい $R_4 \sim R_7$ 及び特に好ましい $R_4 \sim R_7$ は、前記のMが-OY基の場合で説明した $R_4 \sim R_7$ と同じ意味の基が挙げられる。

【0036】Mは、-N(R_8)(R_9)のものが好ましい。

【0037】Mが-OY基の場合の本発明の色素は、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン類とパラアミノフェノール類又はパラスルホンアミドフェノール類の酸化体とのカップリングから容易に得られ、パラアミノフェノール類及びパラスルホンアミドフェノール類の具体例は、例えば、特開平9-146248号に記載の化合物が挙げられる。

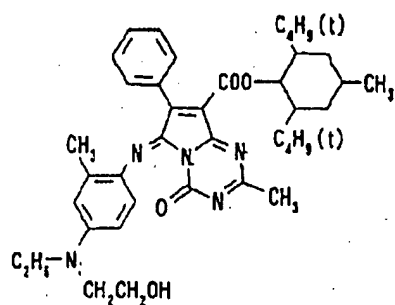
【0038】また、Mが-N(R_8)(R_9)の場合の本発明の色素は、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン類とパラフェニレンジアミン類の酸化体とから容易に得られ、パラフェニレンジアミン類の具体例は、例えば、特開平5-257248号、同6-161061号、同7-36162号、特願平9-328129号、特願平9-328130号、及び特願平9-329998号等に記載の化合物が挙げられる。

【0039】以下に、本発明の色素の具体的な例示色素(P-1~P-86)を以下に示すが、本発明はこれらによって限定されない。

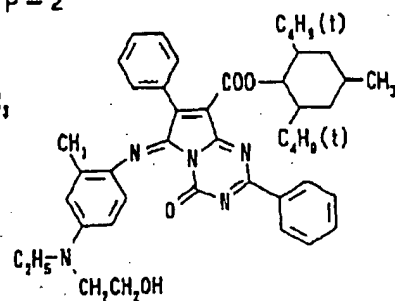
【0040】

【化3】

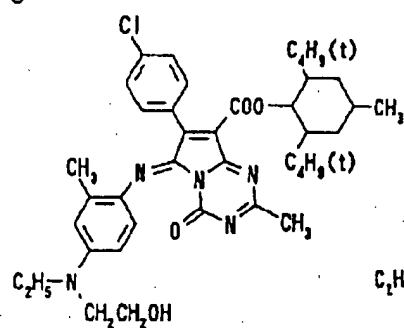
P-1



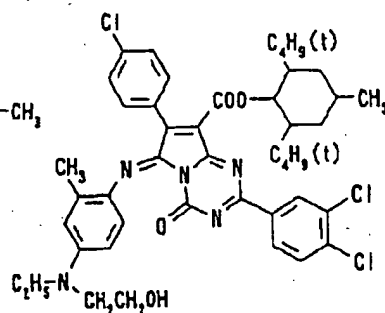
P-2



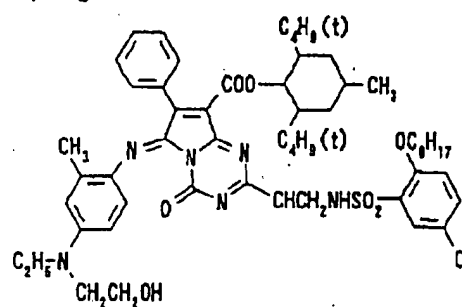
P-3



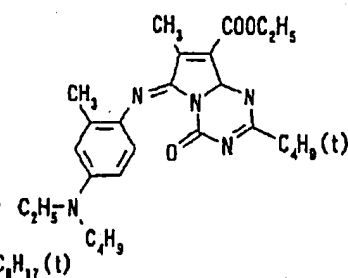
P-4



P-5



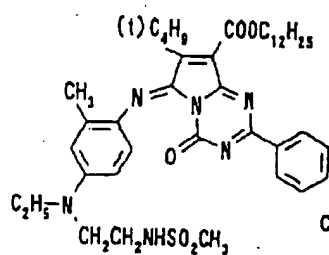
P-6



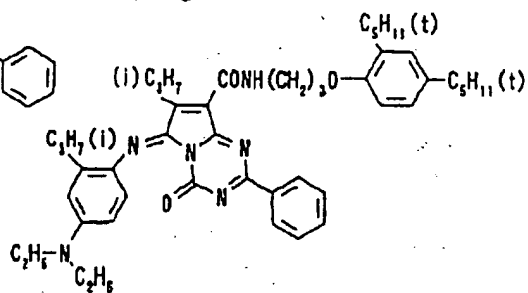
【0041】

【化4】

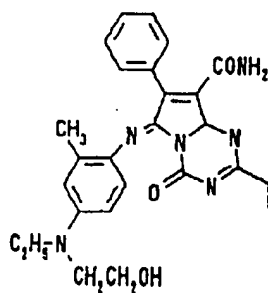
P-7



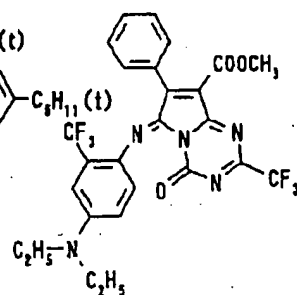
P-8



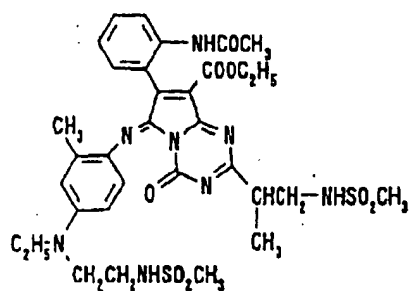
P-9



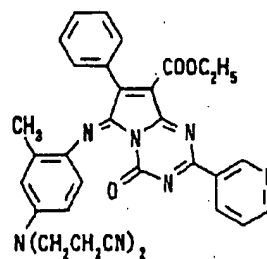
P-10



P-11



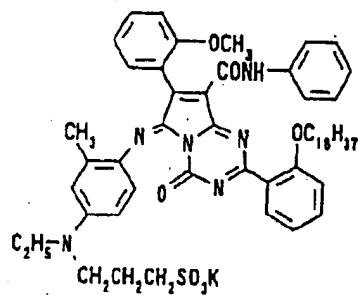
P-12



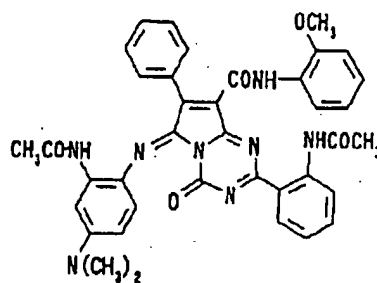
【0042】

【化5】

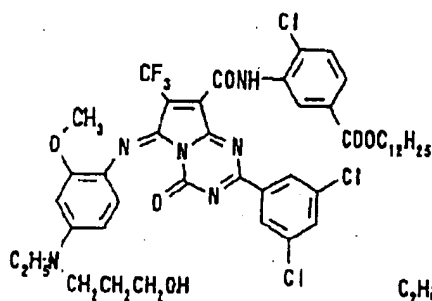
P-13



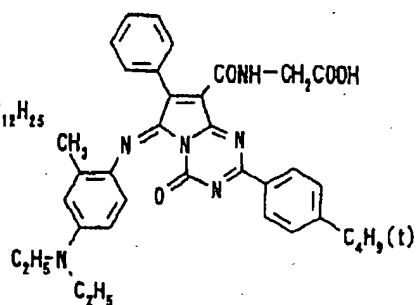
P-14



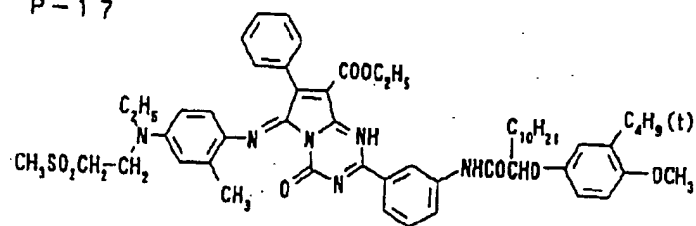
P-15



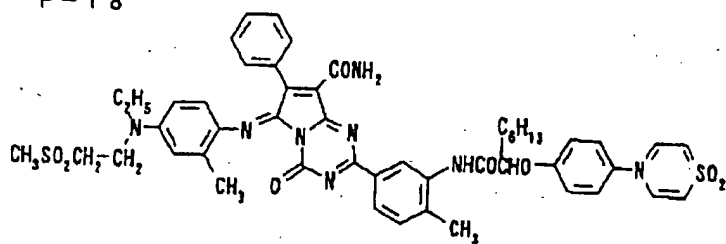
P-16



P-17



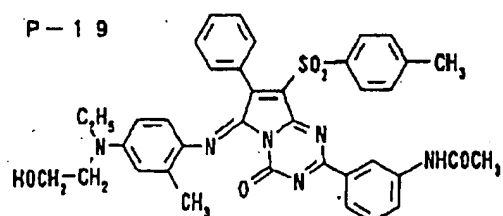
P-18



[0043]

[化6]

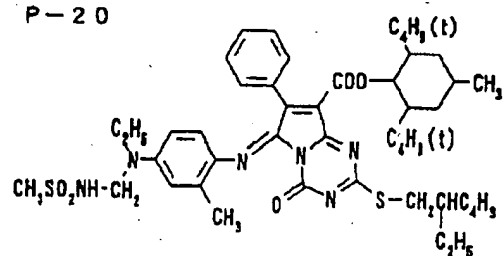
P-19



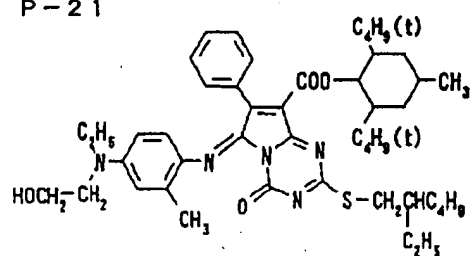
[0044]

[化7]

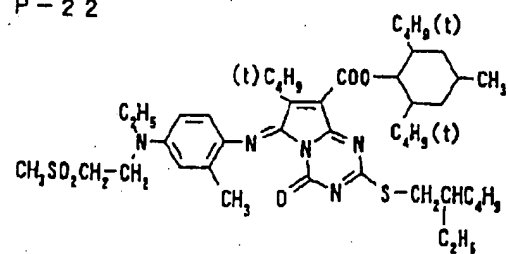
P-20



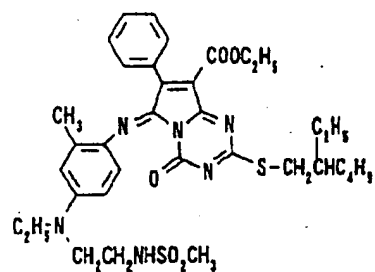
P-21



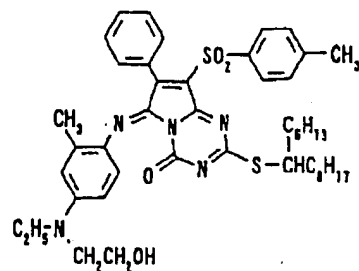
P-22



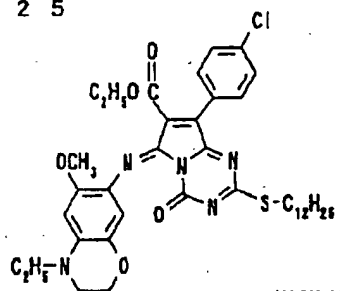
P - 2 3



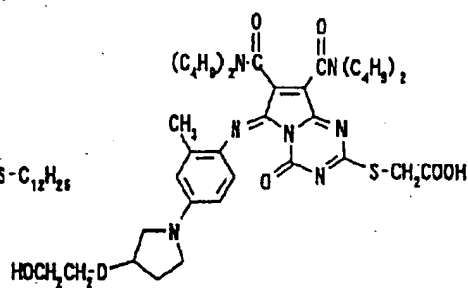
P - 2 4



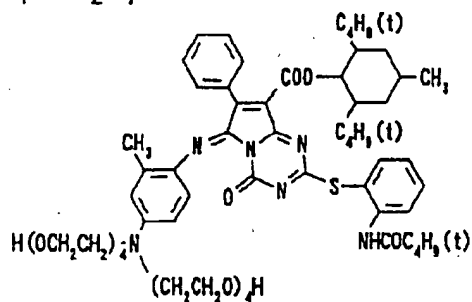
P - 2 5



P - 2 6



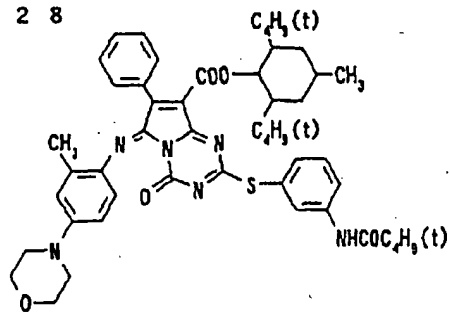
P - 2 7



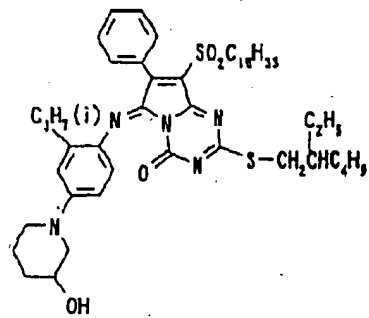
【0045】

【化8】

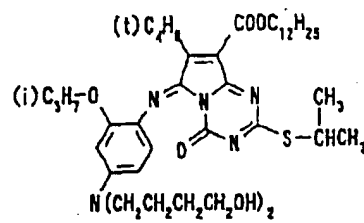
P - 2 8



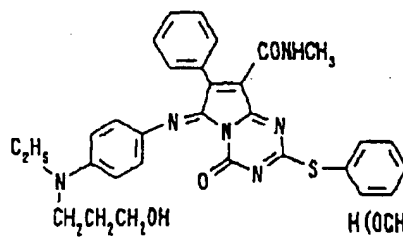
P - 2 9



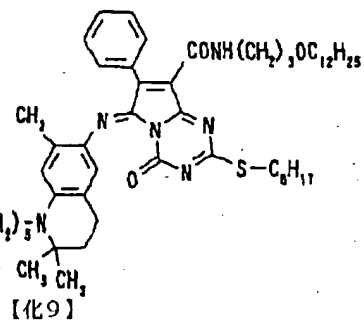
P - 3 0



P - 3 1

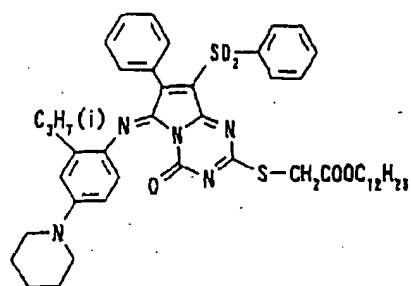


P - 3 2

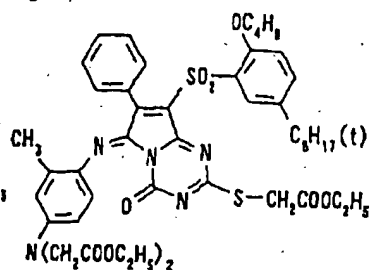


【0046】

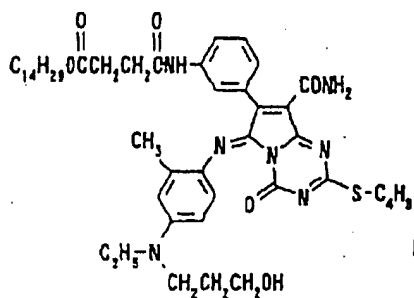
P - 3 3



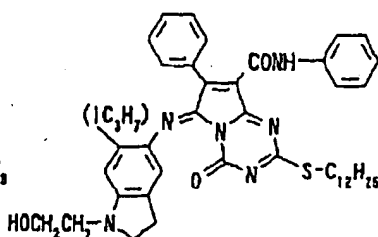
P - 3 4



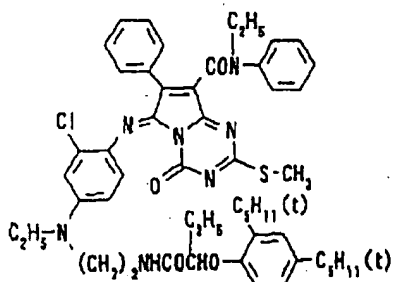
P - 3 5



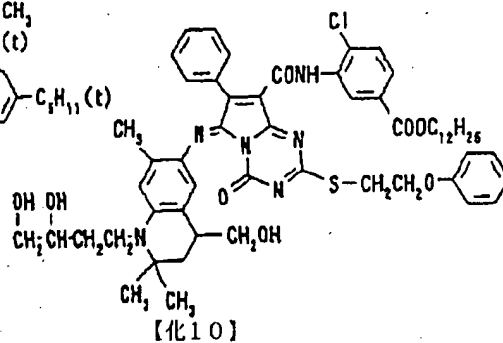
P - 3 6



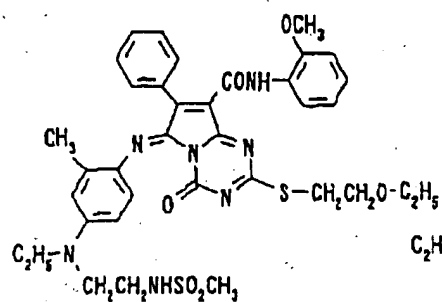
P - 3 7



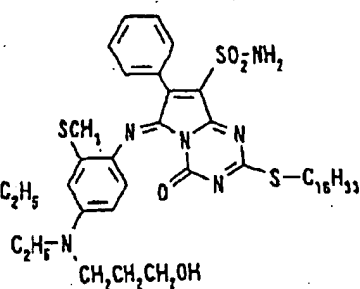
P - 3 8



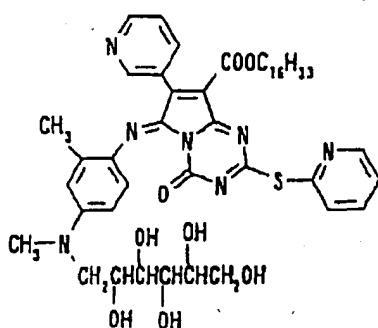
P-39



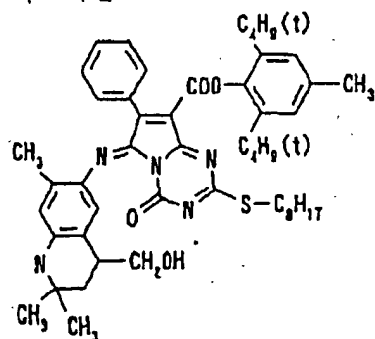
P-40



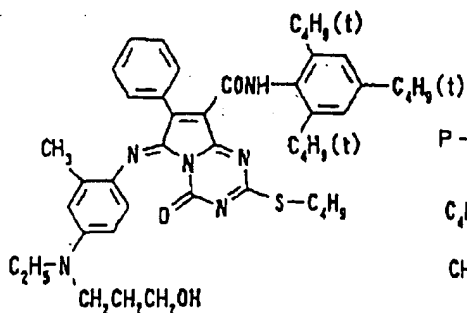
P-41



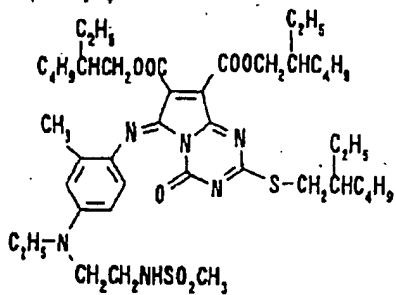
P-42



P-43



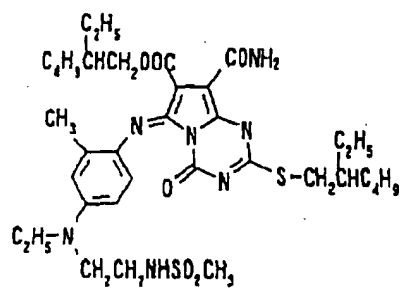
P-44



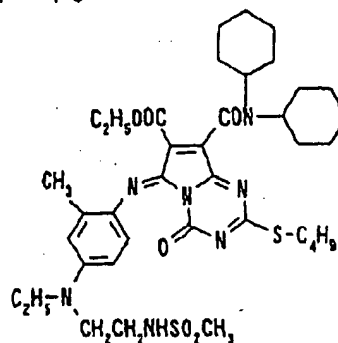
【0048】

【化11】

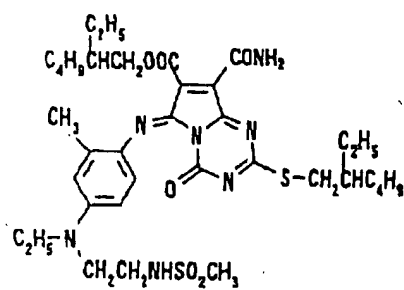
P-45



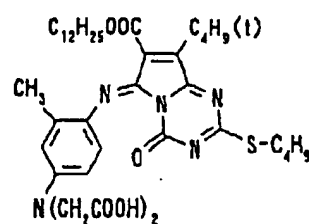
P-46



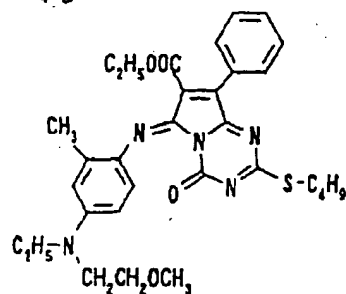
P-47



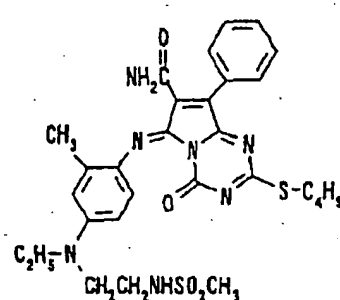
P-48



P-49



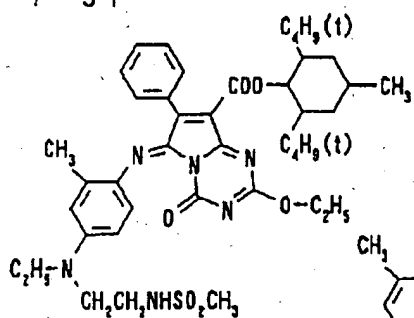
P-50



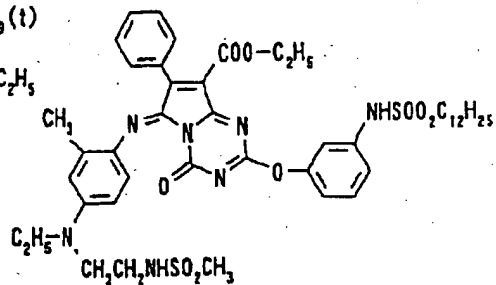
[0049]

[112]

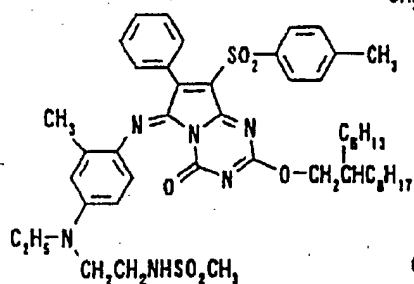
P-51



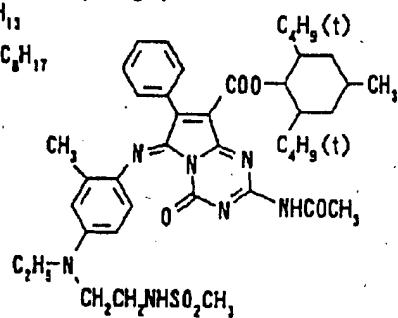
P-52



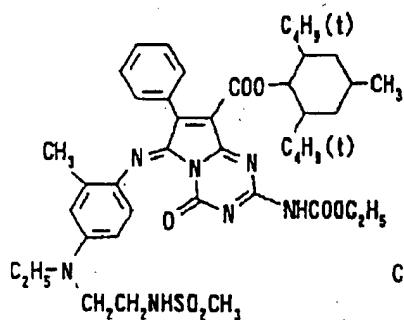
P-53



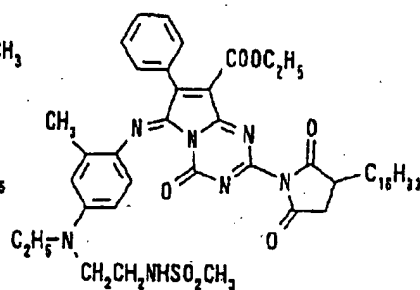
P-54



P-55



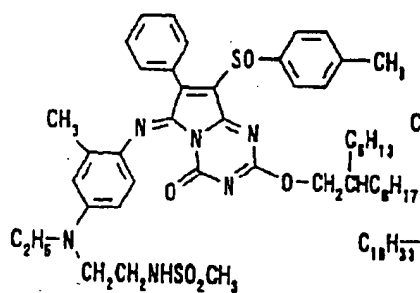
P-56



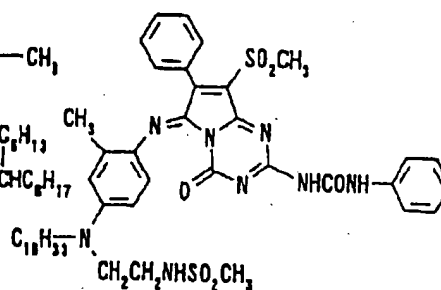
【0050】

【化13】

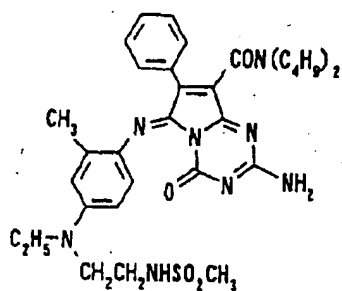
P-57



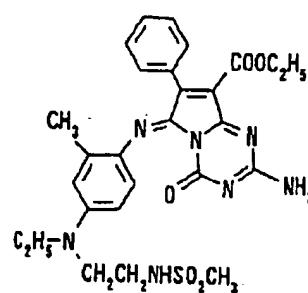
P-58



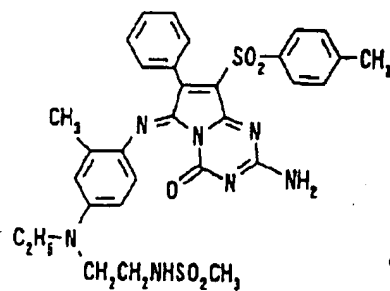
P-59



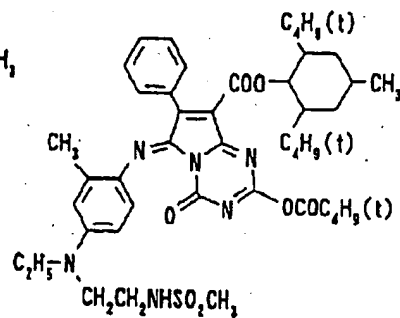
P-60



P-61



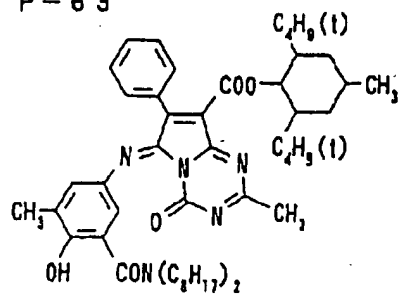
P-62



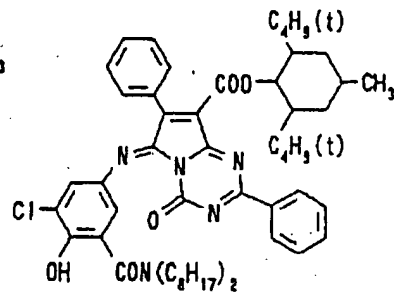
[0051]

[化14]

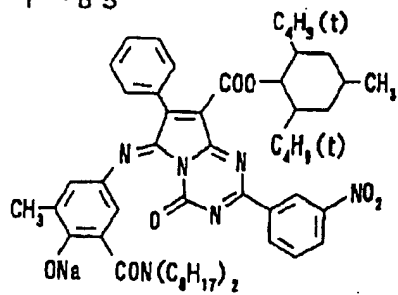
P-63



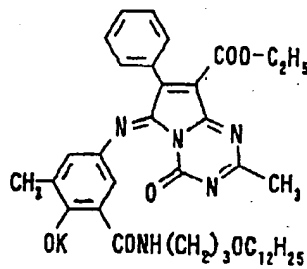
P-64



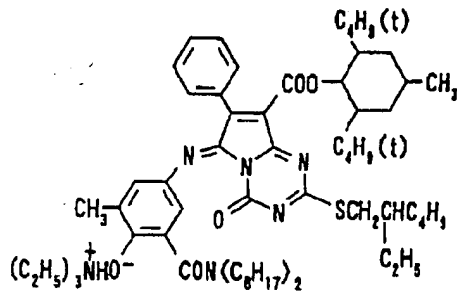
P-65



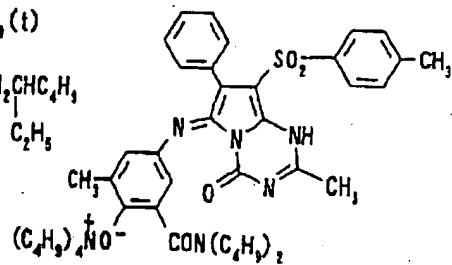
P-66



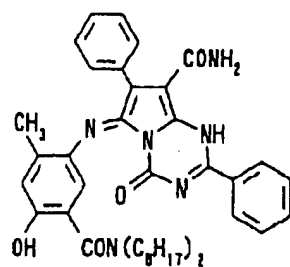
P-67



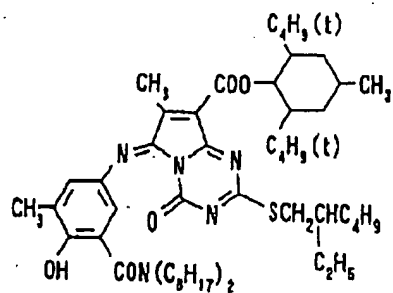
P-68



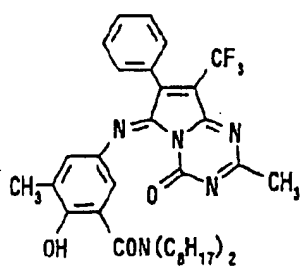
P-69



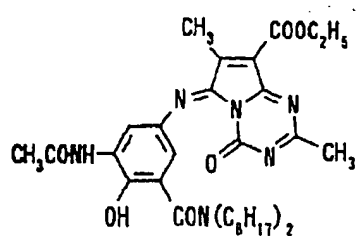
P-70



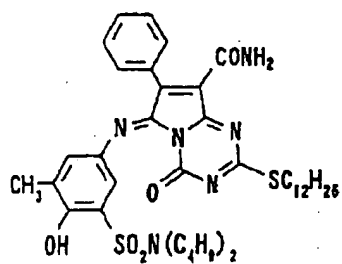
P-71



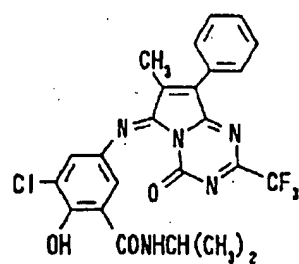
P-72



P-73



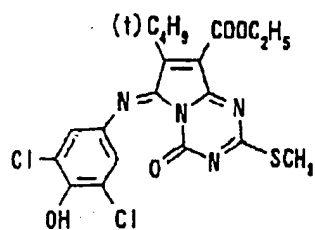
P-74



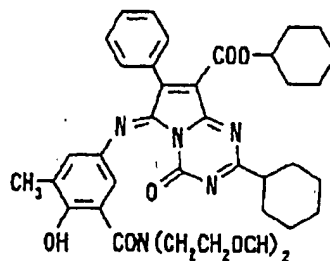
【0053】

【化16】

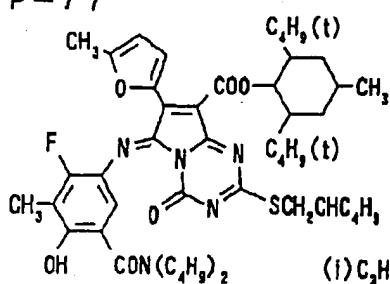
P-75



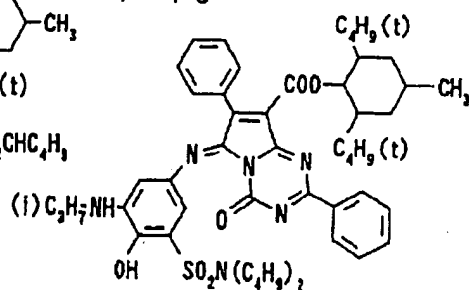
P-76



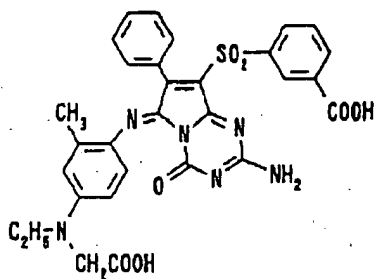
P-77



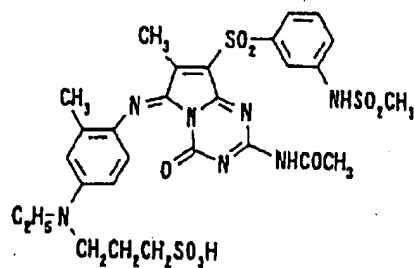
P-78



P-79



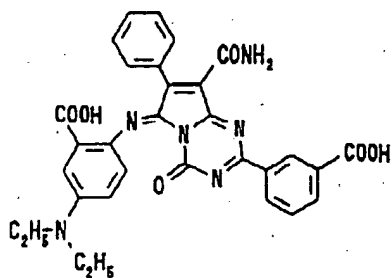
P-80



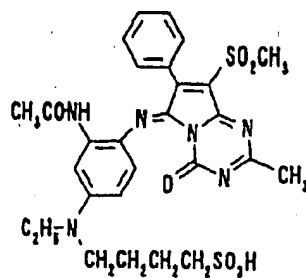
[0054]

[化17]

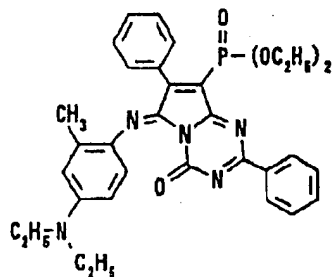
P-81



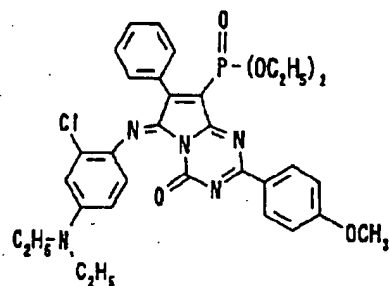
P-82



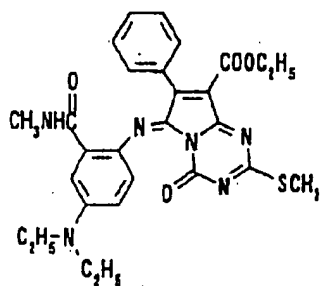
P-83



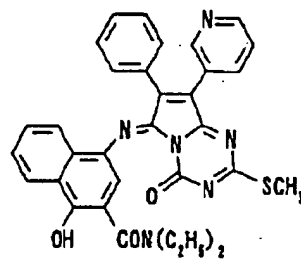
P-84



P-85



P-86



【0055】以下に本発明の色素の具体的合成例を示す。

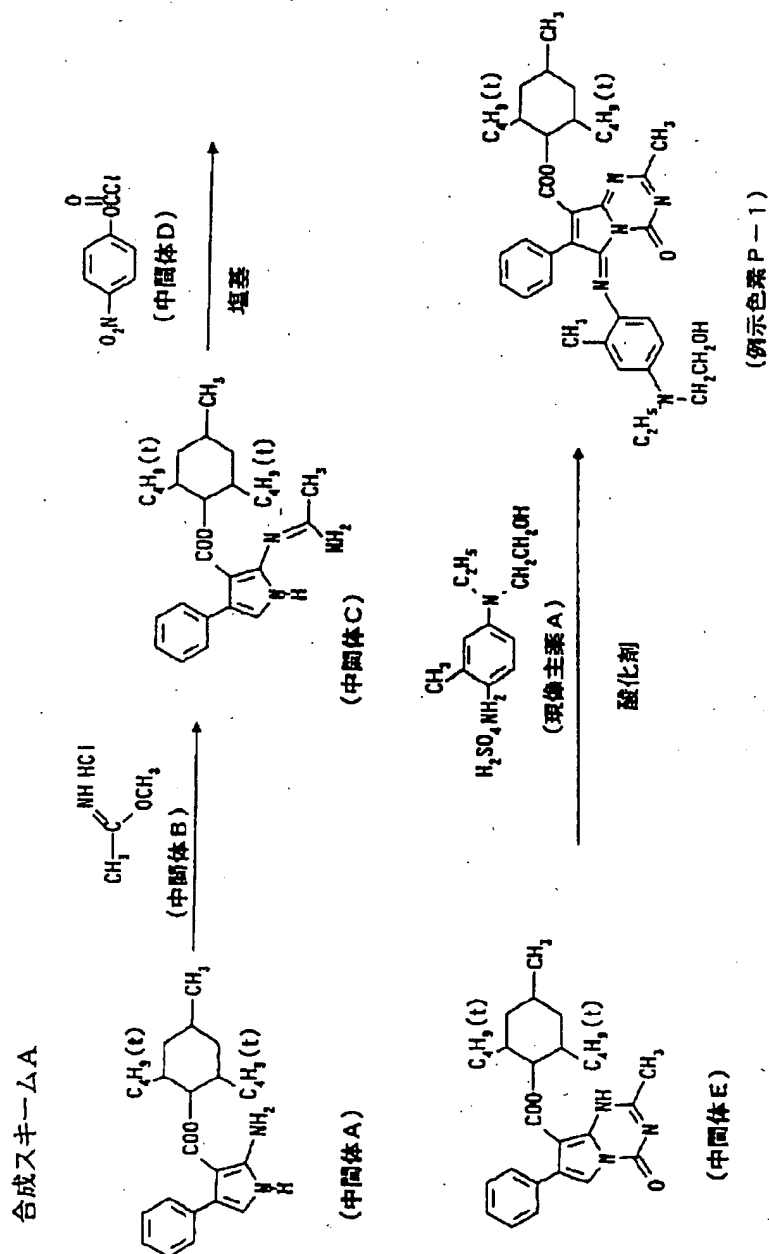
(合成例1)

-P-1の合成-

以下に示す合成スキームAに従って合成した。反応スキームA

【0056】

【化18】



【0057】(中間体Cの合成) メチルイミド酸メチルエステル塩酸塩 4.40 g (0.04モル) にアセトニトリル 40 ml を加えて室温で攪拌した。この溶液にトリエチルアミン 4.04 g (0.04モル) を滴下して塩酸をフリー化し、次いで、アミノピロール体 (中間体A) 11.0 g (0.027モル) と酢酸 2.28 ml を添加した。この溶液を室温で24時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾過してアセトニトリルで洗浄し、次いで水で洗浄した後、乾燥した。中間体Cを 7.8 g (収率 63.9%) 得た。

【0058】(中間体Eの合成) 前記の方法で得た中間

体C 7.5 g (0.0166モル) にアセトニトリル 75 ml とジメチルアセトアミド 10 ml を加えて室温で攪拌した。この溶液にパラニトロフェノキシ羧酸クロライド 4.0 g (0.02モル) をゆっくり添加した。添加終了後、この反応液にトリエチルアミン 5.6 ml (0.04モル) を水冷下で滴下した。室温で2時間攪拌した後、更にパラニトロフェノキシ羧酸クロライド 2.0 g (0.01モル) とトリエチルアミン 2.8 ml を添加した。

【0059】添加終了後、室温で4時間反応を行った。反応終了後、反応液を濃塩酸を滴下して反応液を中和し

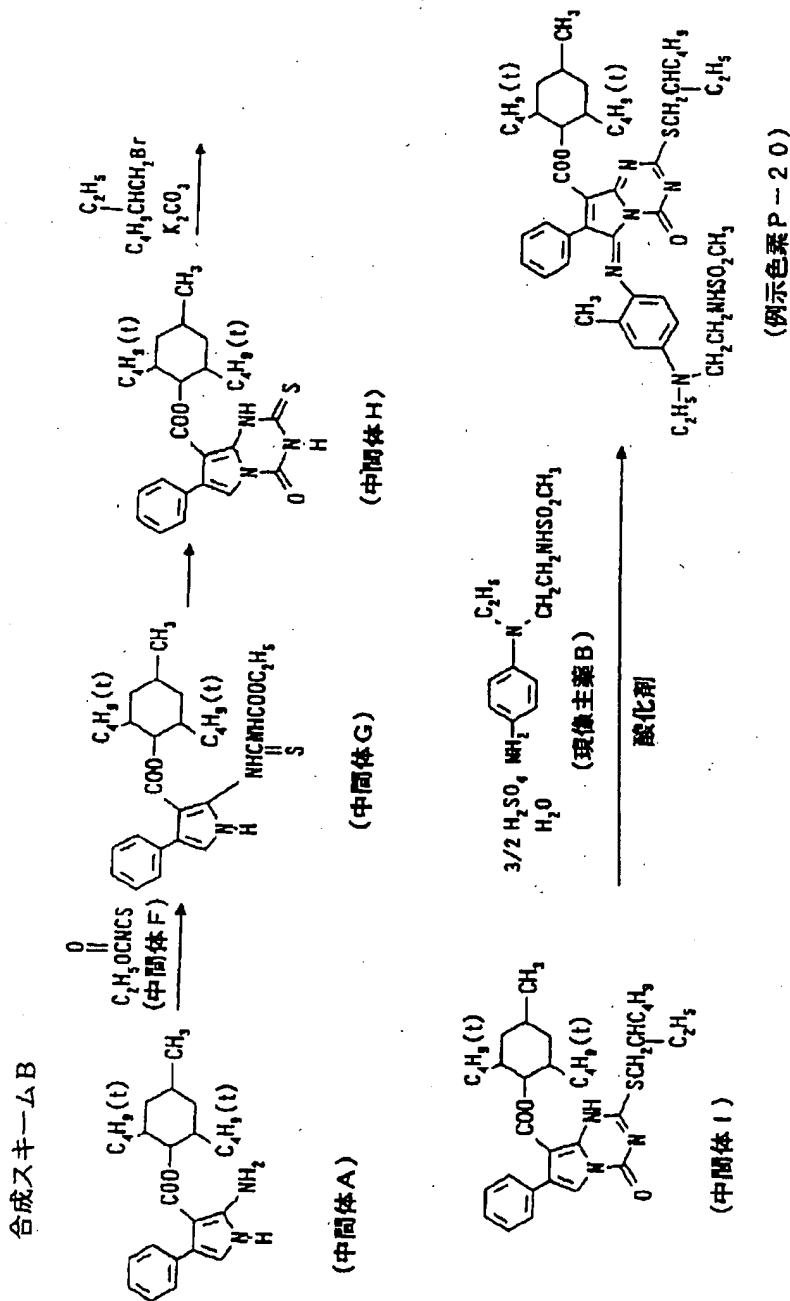
た。次いで、水100mlを滴下して結晶を析出させた。この滲過した水洗した後、乾燥した。得られた結晶をクロロホルム30mlに分散し、洗浄して精製した。中間体Eを5.25g (66.2%) 得た。中間体Eの¹H NMR (CDCl₃) は、 δ (ppm)、9.83 (s, 1H)、7.50~6.95 (m, 6H)、5.92 (s, 1H)、2.55 (br, 3H)、1.70~0.50 (m, 28H) であった。

【0060】(例示色素P-1の合成) 前記の方法で得たカブラー(中間体E) 4.78 (0.01モル)、現像主薬3.51g (0.012モル)、炭酸水素ナトリウム15gに酢酸エチル50mlと水150mlを加え

て室温で攪拌した。この溶液に、過硫酸アンモニウムの結晶少しずつ数回に分けて中間体Eが消失するまで添加した。反応終了後、水層を除去した。この酢酸エチル溶液を酢酸を加えて酸性として、更に、水洗した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮し、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で分離、精製した。例示色素P-1を4.15g (62.1%) 得た。

【0061】-例示色素P-20の合成-
以下の合成スキームBに従って合成した。

【0062】合成スキームB
【化19】



【0063】(中間体Gの合成) アミノピロール体(中間体A) 15.6 g (0.0381モル) にジメチルアセトアミド50 mlを加えて10℃以下に冷却して攪拌した。この溶液にエトキシカルボニルチオイソシアネート5.0 g (0.0381モル)を滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し反応を完結させた。反応液に水と酢酸エチルを添加して抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液n-ヘキサン/クロロホルム=1/2)で分離、精製した。溶出物

を濃縮乾固した。中間体Gを13.5 g (66.9%)
得た。

【0064】(中間体Hの合成) 上記の方法で得た、チオウレア体(中間体G) 13.5g(0.025モル)にトリエチルアミン3.75mlとテトラヒドロフラン65mlを加えて60℃に加熱して、3時間攪拌した。この反応液を室温に冷却した後、濃塩酸を加えて中和して水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物にトルエン50ml

を加えて結晶を析出させた。この結晶を濾過して乾燥した。中間体Hを12.0g (96.8%) 得た。

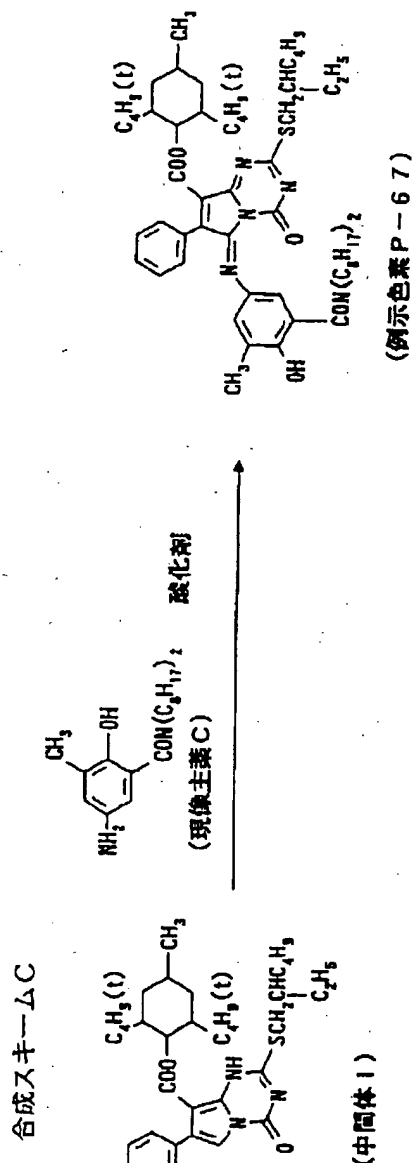
【0065】(中間体Iの合成) 前記の方法で得たチオン体(中間体H) 12.0g (0.024モル)に、炭酸カリウム10.0gとジメチルアセトアミド50mlを加えて60℃に加熱、撹拌した。この溶液に2-エチルヘキシルプロマイド4.87g (0.0252モル)を滴下した。滴下終了後、55℃~60℃で6時間加熱、撹拌し反応を完結させた。反応液を濾過して無機物を除いた後、濾液に水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を希塩酸で酸性としてから水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した。残留物をヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒で再結晶して精製した。中間体Iを12.1g (82.9%) 得た。得られた中間体Iの¹H NMR (CDCl₃)は、 δ (ppm) 7.55 (s, 1H)、7.40~7.20 (m, 5H)、7.00 (s, 1H)、5.85 (s, 1H)、3.45~3.25 (m, 2H)、1.78~0.60 (m, 43H)であった。

【0066】(例示色素P-20の合成) 前記の方法で得たカプラー(中間体I) 6.08g (0.01モル)、現像主薬B 5.24g (0.012モル)、炭酸水素ナトリウム20gに水200mlと酢酸エチル100mlを加えて室温で撹拌した。この溶液に、過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ数回に分けて、中間体Iが消失するまで添加した。反応終了後、水層を除去し、酢酸エチル層を酢酸を加えて中和した。この酢酸エチル溶液を水洗し、減圧下で濃縮、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 酢酸エチル/n-ヘキサン=1/1)で分離、精製した。例示色素P-20を6.13g (70.1%) 得た。

【0067】-例示色素P-67の合成-
以下に示す合成スキームCに従って合成した。

【0068】合成スキームC

【化20】



【0069】(例示色素P-67の合成) 前記の方法で得たカプラー(中間体I) 0.3g (0.5ミリモル)、現像主薬C 0.20g (0.5ミリモル)、炭酸カリウム0.35g (2.5ミリモル)に酢酸エチル10mlと水10mlを加えて室温で撹拌した。この溶液に、二酸化マンガンを0.43g (5.0ミリモル)添加した。この反応液を室温で5時間撹拌し、次いで、現像主薬Cを0.2gと二酸化マンガンを0.43g追加して更に5時間撹拌した。この溶液を、一夜放置してから濾過して不溶物を除いた。この酢酸エチル溶液を水洗してから、濃縮、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5)で分離、精製した。例示色素P-67を0.23g (46.8%) 得た。

【0070】前記一般式(1)で表されるピロロ[1,2-a]-1,3,5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類は、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の画像形成用色素、固体撮像管やカラー液晶用フィルター用色素、及びハロゲン化銀写真感光材料用の色素として好適に用いることができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、

	例示色素	最大吸収波長(nm)	溶媒
実施例1	P-1	664.7	酢酸エチル
	P-2	679.5	酢酸エチル
	P-3	673	酢酸エチル
	P-4	700.3	酢酸エチル
	P-20	660.8	酢酸エチル
	P-53	673.5	酢酸エチル
	P-67	661.4	ジメチルホルムアミド

【0074】(実施例2)表2に示す本発明の色素について、酢酸エチル溶液中での吸収スペクトルを島津製のUV-260型分光器を用いて測定し、450nmの吸光度と最大吸収波長における吸光度との比を求めた。結果を表2に示す。

【0075】(比較例1)表2に示す比較色素(下記比較色素A、B、C)について、実施例2同様に450nmの吸光度と最大吸収波長における吸光度との比を求めた。結果を表2に示す。

【0076】

【化21】

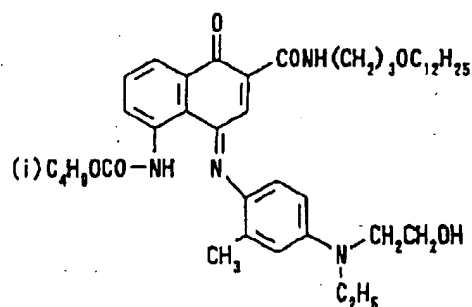
本発明は、これら実施例に何ら限定されない。

【0072】(実施例1)表1に示す本発明の色素について、酢酸エチル溶媒中(但し、P-67はジメチルホルムアミド中)での最大吸収波長を、島津製のUV-260型分光器を用いて測定した。結果を表1に示す。

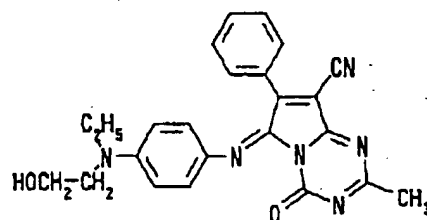
【0073】

【表1】

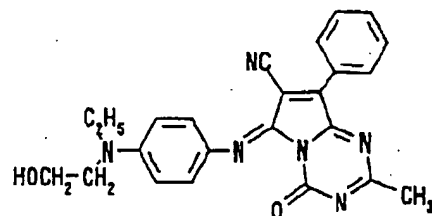
比較色素A



比較色素B



比較色素C



【0077】

(27) 100-327939 (P2000-3258)

【表2】

	例示色素	450nm/ λ_{max}
実施例2	P-1	0.025
	P-9	0.027
	P-21	0.02
	P-24	0.02
比較例1	比較色素A	0.112
	比較色素B	0.058
	比較色素C	0.052

【0078】本発明の色素は、450nmの吸光度が低く、色純度の高い好ましい色素であることがわかる。

【0079】

【発明の効果】以上により、本発明は、吸収特性及び堅牢性に優れた新規なピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類を提供することができる。